

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-152675

(43)Date of publication of application : 25.06.1988

---

(51)Int.Cl.

C09D 5/24  
H01B 13/00

---

(21)Application number : 61-299686

(71)Applicant : CATALYSTS & CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 16.12.1986

(72)Inventor : SATO GORO

KOMATSU MICHIO

HIRAI TOSHIHARU

MIHARA KEIICHI

---

## (54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE FILM-FORMING COATING SOLUTION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the titled coating solution for forming, on base materials such as glass or plastics, electrically conductive transparent film resistant to scratch and outstanding in adhesiveness, by homogeneously mixing in a mixed solvent a zirconium oxy acid salt, silicon alkoxide and electrically conductive substance.

**CONSTITUTION:** The objective coating solution can be obtained by homogeneously mixing (A) a zirconium oxy acid salt (e.g., zirconium oxychloride), (B) a silicon alkoxide or its derivative [e.g., a compound of formula  $\text{Si}(\text{OR})_4$  (R is  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{iso-C}_3\text{H}_7$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_8$ ,  $\text{iso-C}_4\text{H}_8$ ,  $\text{sec-C}_4\text{H}_8$  or  $\text{tert-C}_4\text{H}_8$ )], (C) an electrically conductive substance, and, if needed, (D) non-precipitated silica in (E) a mixed solvent made up of water and an organic solvent. This coating solution is outstanding in terms of storage for a long period, not requiring addition of fresh acid when forming coating film therewith, and also not necessitating calcination at  $450^\circ\text{C}$  of the coating film.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成6年(1994)4月19日

【公開番号】特開昭63-152675

【公開日】昭和63年(1988)6月25日

【年通号数】公開特許公報63-1527

【出願番号】特願昭61-299686

【国際特許分類第5版】

C09D 5/24 PQW 7211-4J

H01B 13/00 HCB D 7244-5G

手 続 補 正 書

平成5年6月29日

特許庁長官 麻 生 誠 殿

1. 事件の表示

昭和61年 特許願 第299686号  
昭和61年12月16日提出の特許願



2. 発明の名称

導電性被膜形成用塗布液

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住 所 東京都千代田区大手町2丁目6番2号  
名 称 触媒化成工業株式会社  
代表者 成 瀬 通

4. 代理人 (郵便番号141)

住 所 東京都品川区西五反田七丁目13番6号  
五反田山崎ビル6階  
[電話東京(8491)8181]  
氏 名 8189 弁護士 鈴木 俊一郎



5. 補正命令の日付

自発補正

6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」および「発明の詳細な説明」  
の欄

7. 補正の内容

別紙のとおり(補正の対象の欄に記載した事項以外は  
内容に変更なし)

# 1. 発明の名称

導電性被膜形成用塗布液

## 2. 特許請求の範囲

1) ジルコニウムオキシ塩と、シリコンアルコキシドまたはその誘導体と、導電性物質とが、水および有機溶媒からなる混合溶媒中に均一に混合されてなることを特徴とする導電性被膜形成用塗布液。

2) ジルコニウムオキシ塩と、シリコンアルコキシドまたはその誘導体と、非沈降性シリカ液と、導電性物質とが、水および有機溶媒からなる混合溶媒中に均一に混合されてなることを特徴とする導電性被膜形成用塗布液。

## 3. 発明の詳細な説明

### 発明の技術分野

本発明は、導電性被膜形成用塗布液に関し、さらに詳しくは、ガラス、プラスチック等の基材上に、耐擦傷性、基材との密着性に優れた透明性の

導電性被膜を形成しうるような導電性被膜形成用塗布液に関する。

### 発明の技術的背景ならびにその問題点

ブラウン管（CRT）、液晶ディスプレイ（LCD）等の表示機器用の前面基板をはじめとする各種の透明基材として用いられているガラスあるいはプラスチックは、絶縁体であるため、その表面に静電気を帯びやすく、このため基材表面にゴミ、ホコリなどが付着しやすい。また液晶ディスプレイ（LCD）等のエレクトロディスプレイ装置は、静電気によって誤動作を起こすことがある。このような問題点を解決するため、ガラス、プラスチックなどの基材表面に導電性を付与させて、基材の帯電防止を図ることが多くなっている。

基材に導電性を付与させるには、基材表面に、金属薄膜あるいは導電性の無機酸化物被膜を、CVD法、PVD法蒸着法などの気相法によって被着させる方法が用いられている。ところが気相法によって基材表面に導電性を付与しようとすると、真空蒸着装置が必要であり、しかもその装置

の大きさによって被膜が形成される基材の面積あるいは形状が制限されるという問題点がある。

このため、導電性物質をバインダー樹脂に分散させてなる導電性塗料を、基材表面に塗布することによって、基材に導電性を付与する方法が提案されている。

ところが、導電性物質がアクリル系樹脂、ブチラール樹脂、メラミン樹脂、塩ビ・酢ビ共重合体樹脂などのバインダー樹脂に分散されてなる導電性塗料を用いて、基材に導電性被膜を形成しようとすると、得られる導電性被膜は、導電性は充分優れているが、透明性、耐擦傷性、耐溶剤性あるいは基材との密着性に劣るという大きな問題点があった。

したがって、透明性に優れるとともに、耐擦傷性、耐溶剤性、基材との密着性に優れた導電性被膜を形成しうるような導電性被膜形成用塗布液の出現が強く望まれていた。

なお、特開昭57-100943号公報には、基材上に導電性被膜を形成する目的ではないが基

板表面の保護および反射防止などの目的で、酸化ジルコニウムを1～30モル％含む酸化珪素被膜が提案されている。この特開昭57-100943号公報に記載された酸化ジルコニウム-酸化珪素被膜では、ジルコニウム化合物として、 $ZrCl_4$ 、 $ZrCl_3$ 、 $ZrCl_2$ などの塩化ジルコニウム、 $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ などの硝酸ジルコニウム、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムジケトネートが用いられると記載されている。

しかしながら塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、ジルコニウムアルコキシドあるいはジルコニウムジケトネートおよびシリコンアルコキシドを含む塗布液を用いて酸化ジルコニウム-酸化珪素被膜を形成しようとすると、塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウムが水に対して不安定であるため、塗布液を長時間にわたって保存することができず、ポットライフが短いという大きな問題点があることが本発明者らによって見出された。しかも、上記のような塩化ジルコニウムなどを含む塗布液

を用いて酸化ジルコニウム-酸化珪素被膜を形成しようとする、やはり少なくとも450℃以上の温度で塗布膜を焼成しなければならなかった。また、上記のような塗布液は、シリコンアルコキシドの加水分解に際して、新たに塩酸などの酸を塗布液に添加して、pHを2~6に調整しなければならないという問題点があった。

#### 発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、ガラス、プラスチックなどの基材上に、透明性に優れるとともに耐擦傷性、耐久性、基材との密着性に優れた導電性被膜を形成することができるとともに、安定性に優れて長期間にわたって保存することができるような、導電性被膜形成用塗布液を提供することを目的としている。

#### 発明の概要

本発明に係る第1の導電性被膜形成用塗布液は、ジルコニウムオキシ塩と、シリコンアルコキシドまたはその誘導体と、導電性物質とが、水および

有機溶媒からなる混合溶媒中に均一に混合されてなることを特徴としている。

本発明に係る第2の透明性被膜形成用塗布液は、ジルコニウムオキシ塩と、シリコンアルコキシドまたはその誘導体と、非沈降性シリカ液と、導電性物質とが、水および有機溶媒からなる混合溶媒中に均一に混合されてなることを特徴としている。

本発明に係る導電性被膜形成用塗布液は、ジルコニウムオキシ塩と、シリコンアルコキシドまたはその誘導体と、導電性物質と、必要に応じて非沈降性シリカとが、水および有機溶媒からなる混合溶媒中に均一に混合されているので、この塗布液は安定性に優れて長期間にわたって保存することができ、しかもこの塗布液を用いて基材表面上に形成される導電性被膜は、透明性に優れるとともに耐擦傷性、基材との密着性、耐久性に優れている。しかも被膜の形成時に、塗布液に新たな酸を添加する必要がなく、かつ塗布膜を450℃でもの高温で焼成する必要がない。

#### 発明の具体的な説明

以下本発明に係る導電性被膜形成用塗布液について具体的に説明する。

本発明に係る導電性被膜形成用塗布液は、ジルコニウムオキシ塩と、シリコンアルコキシドまたはその誘導体と、導電性物質と、必要に応じて非沈降性シリカ液とが、水および有機溶媒からなる混合溶媒中に溶解または均一分散されて構成されているが、以下に各成分について説明する。

ジルコニウムオキシ塩としては、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ酢酸ジルコニウム、オキシシシュウ酸ジルコニウムなどが用いられ、このうち特にオキシ塩化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウムが好ましい。このようなジルコニウムオキシ塩は、水およびアルコールなどの有機溶媒に溶解し、溶液中に水が存在すると酸性を示す。

シリコンアルコキシドまたはその誘導体としては、炭素数1~8のアルコキシ基1~4個を有する $\text{SiH}_3(\text{OR})_b$  ( $a=0\sim3$ ,  $b=1\sim4$ ,  $a+b=4$ , Rはアルキル基)または

$(\text{R}'\text{O})_a\text{Si}(\text{OR})_b$ 、  
 $\text{R}'_a\text{Si}(\text{OR})_b$  ( $a=0\sim3$ ,  $b=1\sim4$ ,  $a+b=4$ , R'はアルキル基)で示される化合物または縮合体(5量体まで)あるいは上記式においてHの一部をClまたはビニル基等で置換した誘導体が用いられる。このうち特に $\text{Si}(\text{OR})_4$  (式中、Rは $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $n$ および $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4$ 、 $n-1,4,6$ -および $1,3,5$ - $\text{C}_6\text{H}_3$ )で示される化合物の1種または2種以上の混合液が好ましい。

非沈降性シリカ液は、必要に応じて、上記のようなジルコニウムオキシ塩と、シリコンアルコキシドまたはその誘導体とともに用いられる。この非沈降性シリカ液をシリコンアルコキシドの一部に代えて用いると、得られる導電性被膜の全光線透過率が高まり透明性が向上し、しかも被膜の耐久性もまた損なわれることがない。

本発明で用いられる非沈降性シリカ液とは、 $\text{SiO}_2$ 濃度2.0重量%の水溶液を250,000Gで1時間遠心沈降させたとき、

沈降物が全 $\text{SiO}_2$ の30重量部以下であるものをいう。このような非沈降性シリカ液は、硫酸アルカリ水溶液から大部分のアルカリを除去した非沈降性シリカ分散液に成長防止剤を加え、これが希釈剤に分散されてなるものである。成長防止剤としては、エチレングリコール、 $\gamma$ -メチル- $\beta$ -ピロリドン、モルホリン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、 $\beta$ -ジメチルホルムアミドなどが単独でまたは組み合わせて、非沈降性シリカ1モルに対して少なくとも0.5モル以上の量で用いられる。

この非沈降性シリカ液においては、 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ （式中Mはアルカリ金属を示す）で示される残留アルカリ量は200以上好ましくは1000以上であることが望ましい。

このような非沈降性シリカ液は、たとえば、硫酸アルカリ水溶液を水素型陽イオン交換樹脂と接触させて大部分のアルカリを除去した後、成長防止剤を添加し、次いで大部分の水を除去し、あるいは除去せずに希釈剤を添加して分散させること

によって製造することができる。

非沈降性シリカ液に用いられる希釈剤としては、メタノール、エタノール、 $n$ -プロパノール、 $i$ -プロパノール、 $n$ -ブタノール、 $i$ -ブタノール、 $n$ -ペンタノール等のアルコール、酢酸メチルエステル、酢酸エチルエステル等の酸性エステル、ジエチルエーテル等のエーテル、アセトンなどが単独でまたは組み合わせて用いられる。

なお上記のような非沈降性シリカ液は、本出願人が先に出願した特願昭61-187885号に詳細に説明されている。

本発明で用いられる導電性物質としては、酸化スズ、またはアンチモン、フッ素などがドーブされた酸化スズ、あるいは酸化インジウム、またはスズがドーブされた酸化インジウムなどの従来公知の導電性物質が用いられうる。これらの導電性物質は、平均粒径0.4 $\mu\text{m}$ 以下の微粒子状であることが好ましい。

また、CRTやLCD等の表示装置の前面ガラスや複写機用ガラス等の曇傷（ヘーズ）の低い高

透明を要求される用途には、平均粒径0.01～0.1 $\mu\text{m}$ のものが好ましい。

本発明では、導電性物質としては、本出願人が先に出願した「導電性微粉末の製造法」（特願昭61-50233）または「酸化錫ゾルおよびその製造方法」（特願昭61-75283）に基づいて得られるものを用いることが、特に好ましい。すなわち、第1の導電性物質としては、スズ化合物またはインジウム化合物の水溶液を、8～12のpH条件下に保持して液中の化合物を徐々に加水分解することにより、コロイド粒子を含有するゾルを生成させ、次いでこのゾルを乾燥、焼成した微粉砕することによって得られる導電性金属酸化物微粉末である。

出発原料としては水溶性でしかもpH8～12の範囲で加水分解可能なスズ化合物またはインジウム化合物が使用され、具体的には、スズ酸カリウム、スズ酸ナトリウムなどのスズ化合物あるいは硝酸インジウム、硫酸インジウムなどのインジウム化合物が使用可能である。

スズ化合物またはインジウム化合物の水溶液（以下、原料液ということがある）に含まれる金属種がスズまたはインジウムのいずれか一種である場合、得られる微粉末は、それぞれスズ酸化物またはインジウム酸化物で構成されるが、原料液に少量の異種元素化合物を溶存させることで、異種元素がドーブされた導電性微粉末を得ることができる。たとえば、スズ化合物を含有する原料液に、少量の吐瀉石（酒石酸アンチモニルカリウム）または弗化アンモニウムを溶解させておくことにより、スズ酸化物にアンチモンまたは弗素がドーブされた導電性微粉末を得ることができ、インジウム化合物を含有する原料液に、少量のスズ化合物を溶解させることにより、インジウム酸化物にスズがドーブされた導電性微粉末を得ることができる。

異種元素がドーブされた導電性微粉末は、また、上記のようにして得られるスズ酸化物またはインジウム酸化物に、異種元素の化合物を含む水溶液を含ませて焼成することによっても得ることが

できる。

原料液に含まれるスズ化合物またはインジウム化合物の濃度は、任意に選ぶことができるが、一般に5～30重量%の範囲にあることが好ましい。

加水分解の反応温度は通常30～90℃の範囲で任意に選ぶことができる。

ゾル調製後は、このゾルを濾過してコロイド粒子を回収し、このコロイド粒子を洗浄することによって粒子に付着する副生塩その他を除去した後、乾燥し、さらに焼成した後粉砕することによって、導電性微粉末を得ることができる。このようにして得られる微粉末は、焼成工程である程度焼結して、粉末の平均粒径は20～50 $\mu\text{m}$ 程度になるが、粉砕により容易にその焼結状態を解き放つことができ、通常の粉砕手段によって塗料中での平均粒子が約0.4 $\mu\text{m}$ 以下の本発明の目的にかかった導電性微粉末を得ることができる。そして、こうして得られる微粉末には、たとえば0.8 $\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子は少量しか含まれていない。

なお、導電性物質の粉砕は、ジルコニウムオキ

シ塩などの他の成分との混合前に行なってもよく、あるいはジコニウムオキシ塩などの他の成分との混合後に行なってもよい。導電性物質の粉砕は、従来公知の粉砕方法によって行なうことができ、たとえばアトライター、サンドミル、ボールミル、三本ロールなどの機器が利用できる。

第2の好ましい導電性物質としては、酸化スズまたは異種元素がドーブされた酸化スズの微粉末を、酸水溶液またはアルカリ水溶液中で加熱処理することによって得られる導電性酸化スズゾルである。

ここで用いられる酸化スズまたは異種元素ドーピング酸化スズの微粉末は、導電性を付与するために高温焼成されたもので、上記第1の方法で得られたものでも良く、また従来公知の方法で得られたものでも良い。

この導電性酸化スズゾルを得るには、上記酸化スズ微粉末を硫酸または有機酸などの酸水溶液あるいはアルカリ金属水酸化物または第4級アンモニウム塩などのアルカリ水溶液中で加熱処理し、

導電性酸化スズゾルとする。加熱温度は約200℃以下が好ましい。また酸またはアルカリの量は、処理すべき微粉末の少なくとも5重量%が適当である。こうして得られた導電性酸化スズゾル中の分散粒子の平均粒径は0.1 $\mu\text{m}$ 以下で、全粒子の60%以上が0.1 $\mu\text{m}$ 以下の粒子で占められている。

上記のゾルは通常水性ゾルであるが、必要に応じて水の一部または全部をアルコール等の有機溶媒と置換した有機ゾルとして用いることもできる。

このようにして得られた導電性物質は、粉末の場合は、そのまま用いることもでき、あるいは水または有機溶媒に分散させて用いることもできる。前記の導電性酸化スズゾルは水性ゾルとして用いることもできるし、水の一部または全部を有機溶媒と置換したものをを用いることもできる。

本発明に係る導電性被膜形成用塗布液中に用いられる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*t*-ブタノール等のアル

コール類、酢酸メチルエステル、酢酸エチルエステル等のエステル類、ジエチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エチレングリコールモノメチルエーテルなどが単独または組み合わせて用いられる。

本発明に係る導電性被膜形成用塗布液では、ジルコニウムオキシ塩と、シリコンアルコキシドまたはその誘導体とは、それぞれ酸化物換算で $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ （モル比）が0.05～2.0好ましくは0.2～1.0の範囲となるような量で用いられる。この $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ （モル比）が0.05未満では、得られる被膜の耐久性が充分でないため好ましくなく、一方 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ （モル比）が2.0を超すと、被膜の基材への密着性、被膜の光学的特性（ヘイズ、全光線透過率）が低下するため好ましくない。

非沈降性シリカ液を用いる場合には、非沈降性シリカ液中の $\text{SiO}_2$ と、シリコンアルコキシドまたはその誘導体中の換算 $\text{SiO}_2$ との重量比である（非沈降性シリカ液中の $\text{SiO}_2$ ）／（シリ

コンアルコキシドまたはその誘導体中の換算  $\text{SiO}_2$  ) が 9 以下であることが好ましい。この値が 9 を超えると、得られる被膜の透明性はさらに増すが、被膜の耐久性を向上させるための塗布時の焼成温度を約  $300^\circ\text{C}$  以上にしなければならないという新たな問題点が生ずるため好ましくない。

非沈降性シリカを用いた場合であっても、塗布液中の  $\text{ZrO}_2$  と全  $\text{SiO}_2$  との比などの条件は、前述のシリコンアルコキシドまたはその誘導体のみを用いた場合と同様である。

なお本発明では成長防止剤の含まれた非沈降性シリカ液が用いられるが、場合によっては、成長防止剤が添加されていない非沈降性シリカ液を、ジルコニウムオキシ塩、シリコンアルコキシドまたはその誘導体、水、有機溶媒と混合した後、得られた混合液中にこの成長防止剤を添加してもよい。

本発明に係る導電性被膜形成用塗布液では、水は、シリコンアルコキシドの加水分解反応のため

に必要である。塗布液中の水の量は、混合液中のシリコンアルコキシドまたはその誘導体の量に応じて決定されることが好ましく、混合液中の  $\text{H}_2\text{O}$  とシリコンアルコキシドまたはその誘導体の換算  $\text{SiO}_2$  とのモル比  $\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$  が少なくとも 2 以上となるような量で水が塗布液に含まれていることが好ましい。この値が 2 未満では、被膜形成後も未分解のシリコンアルコキシドまたはその誘導体が未分解のまま残留するため被膜が得られない。

本発明に係る導電性塗布液中での導電性物質の含有量は、導電性物質を酸化物に換算した  $\text{MO}_x$  として表わした場合に、 $\text{MO}_x / (\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2)$  が 0.5 ~ 5.0 (重量比) であるような量であることが好ましい。この値が 0.5 未満では、得られる導電性被膜の導電性が低すぎるため好ましくない。一方この値が 5.0 を超えると、得られる導電性被膜の基材への密着性が低下するため好ましくない。

導電性塗布液中の固形分濃度 (導電性物質 +

$\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$ ) は、約 20 重量% 以下であれば本発明の目的にかなった被膜が得られる。しかし、20 重量% を超すと塗布液の安定性が低下し、長期保存に耐えなくなる。また、あまり薄くなると目的の膜厚を得るのに数回の塗布操作をくり返さなければならない等の不便が生ずることから約 0.1 重量% 以上が実用的である。

また本発明に係る塗布液中には上記のように水およびアルコールなどの有機溶媒が存在するため、ジルコニウムオキシ塩がこれらに溶解し、塗布液は pH 2 以下の酸性を示すようになる。このため、塗布液中にシリコンアルコキシドまたはその誘導体を加水分解させるための塩酸、硝酸などの酸触媒を特に添加する必要がない。

次に本発明に係る導電性被膜形成用塗布液の製造方法について説明する。

ジルコニウムオキシ塩と、シリコンアルコキシドまたはその誘導体と、導電性物質と、必要に応じて非沈降性シリカを水および有機溶媒中に均一に混合させる。この際の溶解または分散順序は特

に限定されることはなく、たとえばジルコニウムオキシ塩の水溶液と、アルコールなどの有機溶媒とを混合し、得られた混合物にシリコンアルコキシドまたはその誘導体のアルコール溶液を添加してもよく、また上記のような溶液を一挙に混合してもよい。また混合に際して、界面活性剤を塗布液に含ませることによって分散粒子の安定性を増すこともできる。

このようにして得られた塗布液は、ガラスまたはプラスチックなどの基材上に従来公知の方法たとえばスピンナー法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法などによって塗布される。次いで基材上に形成された塗布膜を、常温 ~  $120^\circ\text{C}$  程度の温度で乾燥硬化させれば、基材との密着性、耐擦傷性、透明性に優れた被膜が得られる。この被膜をさらに  $250^\circ\text{C}$  程度までの温度で焼成すれば、耐アルカリ性などの耐久性がさらに向上された被膜が得られる。もちろん必要ならば  $250^\circ\text{C}$  以上の温度たとえば  $500^\circ\text{C}$  以上の温度で被膜を焼成することもできる。



このように本発明では、250℃程度以下の温度で被膜を乾燥または焼成するだけで優れた特性を有する被膜を形成することができるため、プラスチックなどの耐熱性に優れていない基材上にも被膜を形成することができる。

本発明に係る塗布液をガラス等の透明基材に塗布して得られる導電性被膜は、 $\text{SiO}_2$  源としてシリコンアルコキシドまたはその誘導体を用いて被膜を形成すると、たとえば全光線透過率85%以上、光沢度(G値)190%以下、ヘーズ10%以下と極めて透明性に優れている。またこの導電性被膜は、表面抵抗値が $10^1 \sim 10^3 \Omega/\square$ と導電性にも優れている。したがって、本発明により得られる導電性被膜を、CRTあるいはLCD等の帯電防止ディスプレイ、複写機用ガラス板、計器表示パネル、透明レジタイザ、テレライティングターミナルなどへの適用が可能である。

#### 発明の効果

本発明に係る導電性被膜形成用塗布液は、ジル

コニウムオキシ塩と、シリコンアルコキシドまたはその誘導体と、導電性物質と、必要に応じて非沈降性シリカとが、水および有機溶媒からなる混合溶媒中に均一に混合されているので、この塗布液は安定性に優れて長期間にわたって保存することができ、しかもこの塗布液を用いて基材表面上に形成される導電性被膜は、透明性に優れるとともに耐擦傷性、基材との密着性、耐久性に優れている。しかも被膜の形成時に、塗布液に新たな酸を添加する必要がない。

以下本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

**実施例 1**  
(導電性酸化スズゾルの調製)

スズ酸カリウム316gと吐酒石38.4gとを、水686gに溶解して原料液を調製した。50℃に加温されて攪拌下にある1000gの水に、前記の原料液を硝酸とともに12時間かけて添加し、系内のpHを8.5に保持して加水分解させてゾルを得た。このゾルからコロイド粒子を

分離し、洗浄して副生塩を除去した微粒子を乾燥し、空气中350℃で3時間焼成し、さらに空气中650℃で2時間焼成して微粉末を得た。得られた粉末400gを水酸化カリウム水溶液1600g(KOH40g含有)中に加え、この混合液を30℃に保持しながらサンドミルで3時間攪拌しながら導電性酸化スズゾルを得た。

次いでこの導電性酸化スズゾルをイオン交換樹脂で処理することにより、脱アルカリされた導電性酸化スズゾルを得た。この脱アルカリされた導電性酸化スズゾルは沈澱物を含まず、固形分濃度は20重量%であって、コロイド粒子の平均粒径は $0.07 \mu\text{m}$ であった。そして $0.1 \mu\text{m}$ 以下の粒子の量は、全粒子の87%であった。

なお、粒子の平均粒径は、超遠心粒度測定装置(堀場製作所製(CPA-5000))を用い、測定試料中の固形分濃度を0.5重量%に調整して、5000rpmの遠心沈降で測定した。

(導電性塗布液の調製)

エチルシリケート28を100g、 $\text{ZrO}_2$ と

して25重量%のオキシ硝酸ジルコニウム水溶液112g、純水84g、エタノール824gを攪拌混合して、ベースとなる塗布液(A液)を調製した。

前記の導電性酸化スズゾル560gをエタノール1.680gに加えて攪拌混合して導電性酸化スズ分散液(B液)を調製した。

上記のようにして得られたA液とB液とを混合して導電性塗布液を得た。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

**実施例 2**

実施例1において、A液の組成を、エチルシリケート40、50g、オキシ塩化ジルコニウム水溶液10g、メタノール-ブタノール混合液(重量比=1)888.5g、純水1.5gとし、B液の組成を導電性酸化スズゾル562.5g、メタノール-ブタノール混合液3.187.5gとした以外は、実施例1と同様の方法で導電性塗布液を得た。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

### 実施例 3

実施例 1 において、A 液の組成を、エチルシリケート 28、30 g、オキシ硝酸ジルコニウム水溶液 ( $ZrO_2$ : 25 重量%) 55 g、メチルセルソルブ-酢酸エチル混合液 (重量比 = 1:1) 137 g とし、B 液の組成を導電性酸化スズゾル 66.6 g、メチルセルソルブ-酢酸エチル混合液 66.4 g とした以外は、実施例 1 と同様の方法で導電性塗布液を得た。

この導電性塗布液の性質を表 1 に示す。

### 実施例 4

(導電性酸化スズ微粉末分散液の調製)

スズ酸カリウム 316 g と吐瀉石 38.4 g とを、水 686 g に溶解して原料液を調製した。50℃ に加温されて攪拌下にある 1000 g の水に、前記の原料液を硝酸ととともに 12 時間かけて添加し、系内の pH を 8.5 に保持して加水分解させてゾルを得た。このゾルからコロイド粒子を濾別し、洗浄して副生塩を除去した後粒子を乾燥し、空气中 350℃ で 3 時間焼成し、さらに空気

中 650℃ で 2 時間焼成して導電性酸化スズ微粉末を得た。

この粉末を純水に分散させ、サンドミルで 3 時間処理し、平均粒径 0.2  $\mu m$ 、固形分濃度 20 重量%の導電性酸化スズの水分散液を得た。

(導電性塗布液の調製)

エチルシリケート 28 を 50 g、オキシ塩化ジルコニウム水溶液 ( $ZrO_2$ : 25 重量%) 137.8 g、純水 16.8 g、エタノール 763.4 g の混合液 (A 液) を得た。

別に前記の導電性酸化スズ分散液 484 g、エタノール 1936 g の混合液 (B 液) を得た。

この A 液と B 液とを、攪拌混合し、導電性塗布液を得た。

この導電性塗布液の性質を表 1 に示す。

### 実施例 5

(導電性酸化インジウム微粉末分散液の調製)

硝酸インジウム 79.9 g を、水 686 g に溶かした溶液と、スズ酸カリウム 12.7 g を 10 重量%水酸化カリウム水溶液に溶かした溶液を

調製した。50℃ に加温されて攪拌下にある 1000 g の水に、前記の硝酸インジウム溶液とスズ酸カリウム溶液を 2 時間かけて添加し、系内の pH を 11 に保持して加水分解を行ないゾルを得た。

このゾルからコロイド粒子を濾別し、洗浄して副生塩を除去後、粒子を乾燥し、空气中 350℃ で 3 時間焼成し、さらに空气中 600℃ で 2 時間焼成して導電性酸化インジウム微粉末を得た。

こうして得られた粉末をメチルセルソルブに分散させ、サンドミルで 3 時間粉砕処理し、平均粒径 0.3  $\mu m$ 、固形分濃度 30 重量%のメチルセルソルブ分散液 (A 液) を得た。

(導電性塗布液の調製)

エチルシリケート 40 を 50 g、オキシ硝酸ジルコニウム水溶液 ( $ZrO_2$ : 25 重量%) 295 g、純水 48 g、メチルセルソルブ 2732.5 g の混合液 (B 液) を調製した。上記の導電性酸化インジウム分散液 (A 液) 938 g にさらにメチルセルソルブを 8842 g 加えよく混合したの

ち、これを前記の混合液 (B 液) に加えて攪拌混合し、導電性塗布液を得た。

この導電性塗布液の性質を表 1 に示す。

### 実施例 6

(非沈降性シリカ液の調製)

$SiO_2$  として 5 重量%のケイ酸ナトリウム水溶液 ( $SiO_2/Na_2O = 3$  モル/モル) を約 15℃ に保持し、水素型陽イオン交換樹脂カラムに空間速度 5 で通し、非沈降性シリカ溶液を得た。この液に成長防止剤として N-メチル-2-ピロリドンと、非沈降性シリカ液 100 g 当り 44.5 g 加え、攪拌混合したのち、ロータリーエバポレーターを用いて、80℃ に加熱し、大部分の水を留去し、安定化された非沈降性シリカ液 (C 液) を得た。この液の  $SiO_2$  濃度は 10 重量%、水分含有量は 1.0 重量%であった。

(導電性塗布液の調製)

エチルシリケート 28 を 100 g、オキシ硝酸ジルコニウム水溶液 ( $ZrO_2$ : 25 重量%) 112 g、エタノール 939 g、純水 84 g、前

配C液31gの混合液を調製した。(D液)。

別に実施例1の導電性酸化スズゾル591gとエタノール1773gの混合液を調製した(E液)

D液とE液とを攪拌混合し、導電性塗布液を得た。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

#### 実施例7

実施例6において、D液の組成のうち、エタノールを1104gとし、C液を280gとし、E液の組成のうち、導電性酸化スズゾルを840gとし、エタノールを3192gとした以外は、実施例6と同様にして、導電性塗布液を得た。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

#### 実施例8

実施例6において、D液の組成のうち、エタノールを3344g、C液を2520gとし、E液の組成のうち、導電性酸化スズゾルを3080gとし、エタノールを9240gとした以外は、実施例6と同様にして、導電性塗布液を得た。

この導電性塗布液の性質を表1に示す。

#### 実施例9

実施例1～8で得られた導電性塗布液をスピナーを使用して2.000rpmでガラス板に塗布したのち、110℃で乾燥し、その後250℃で焼成して、ガラス板上に導電性被膜を形成した。

得られた被膜について、下記の試験を行った。結果を表2に示す。

・全光線透過率(TI)およびヘーズ(H)：

ヘーズコンピューター(スガ試験機製)

・光沢度(G値)：JIS K7105-81の光沢度測定法において測定角度60°で評価した。

・密着性テスト：市販の12mm幅セロテープの一部を被膜にはりつけ、残りを被膜に対して直角に保ち、瞬間的に引きはがしガラス上の被膜の有無を目視した。

・鉛筆硬度：JIS D0202-71に基づき評価した。

・耐久性テスト：下記の試験を行ない、試験前

表 1

実施例	$ZrO_2 / SiO_2$ (モル比)	$MO_x$ ( $ZrO_2 + SiO_2$ (重量比))	固形分濃度 (重量%)	$SiO_2 / SiO_2$ (重量比)	pH	ポットライフ
1	0.49	2.0	5.0	—	1.5	3ヶ月以上
2	0.06	5.0	3.0	—	1.9	"
3	0.80	0.6	10.0	—	1.4	"
4	1.20	2.0	5.0	—	1.2	"
5	1.80	3.0	3.0	—	1.1	"
6	0.44	2.0	5.0	1/9	1.6	"
7	0.24	2.0	5.0	1/1	1.8	"
8	0.05	2.0	5.0	9/1	1.9	"

$MO_x$ ：酸化物に換算した導電性物質

固形分濃度： $MO_x + ZrO_2 + SiO_2$

$SiO_2 / SiO_2$ ：(非沈降性シリカ溶液の $SiO_2$ ) / (シリコンアルコキシドの $SiO_2$ )

後の密着性、全光線透過率を  
比較した。

①耐アルカリ性：15重量%アンモニア水に  
室温で120時間浸漬。

②耐塩水性：10重量%NaCl水溶液に  
室温で120時間浸漬。

・表面抵抗、電極セル（YHP製）で測定。

表 2

実施例	Tt (%)	G (%)	H (%)	表面抵抗 ( $\Omega/\square$ )	テープテスト	硬 度	耐久性テスト	
							Tt	密着性
1	91.5	150	1.5	$8 \times 10^5$	合格	9H<	変化なし	合格
2	92.0	145	1.1	$3 \times 10^6$	"	"	"	"
3	91.0	156	1.6	$2 \times 10^8$	"	"	"	"
4	88.0	110	8.0	$1 \times 10^7$	"	8H	"	"
5	89.5	100	7.5	$2 \times 10^4$	"	"	"	"
6	91.8	146	1.3	$7 \times 10^5$	"	9H<	"	"
7	92.5	140	1.1	$5 \times 10^5$	"	"	"	"
8	93.2	131	1.1	$5 \times 10^5$	"	"	"	"